

特許公報

特許出願公告
昭43-19286
公告 昭43. 8.21
(全10頁)

α-オキシ酸とそのエステル化誘導体の製造方法

特 願 昭 41-68687
出 願 日 昭 41. 10. 20
優先権主張 1965. 10. 20 (イギリス
国) 44364/65
1965. 11. 22 (イギリス
国) 49538/65
1966. 3. 4 (イギリス国)
9507/66
1966. 4. 22 (イギリス国)
17659/66
発明者 スタンリー・ビースリー
イギリス国ダービーシャー・ダービー・アーヴィング・フローリー・ハウス・ロード7
同 ピクター・フランシス・ジョージ・クック
イギリス国ダービーシャー・ダービー☆

☆
出 願 人 ピー・ダッフィールド・デボンシャー・ドライブ6
コートーズ・リミテッド
イギリス国ロンドン・ダブリュ1
ハノーバースクエア18
代 表 者 ジェームズ・メルバーン・オープリー。
理 人 弁理士 浅村成久 外4名

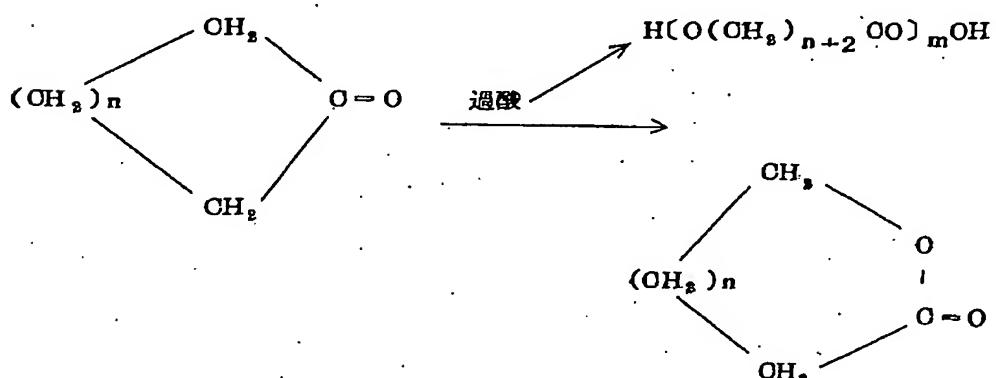
図面の簡単な説明

図は本発明の方法を実施するための装置の一例を示す。

発明の詳細な説明

本発明は脂環式ケトンを酸化してα-オキシ酸およびラクトンやポリエステルを含むそのエステル化誘導体とするペイヤー・ビリガー酸化の改良に関する。

非脂環式ケトンの場合には、このペイヤー・ビリガー反応は次の式で要約される。



上式のmおよびnは指数であり、この反応においてnは少なくとも1から1.4の間の値であることが判明している。競型生成物 $H(O(OH_2)_n + 2OO)mOH$ はmが1の時は単純なオキシ酸、mが1よりも大である時はポリエステルを意味する。

以前に用いられた過酸には、例えば過酢酸、過安息香酸、モノ過フタル酸および過マレイン酸等の有機過酸や一過硫酸および二過硫酸等の無機酸が含まれる。

消費された反応混合物が主生成物の他に、最も、良好な条件の下でも、α-オキシ酸1モルに対し

て1モルより大なる比率で過酸の酸残渣を含むのはやむをえない。しかも一般に、酸残渣から過酸を作るには他の原料から作るほど安価には行われない。例えば、アセトアルデヒドを酸化して過酸にする酸化工程は、酢酸から出発するなどの工程よりも安価である。したがつて、古典的なペイヤー・ビリガー反応を商業的に適用する場合には、工程中で経済的に循環しえない副産物の厄介な蓄積に悩んだものであつた。

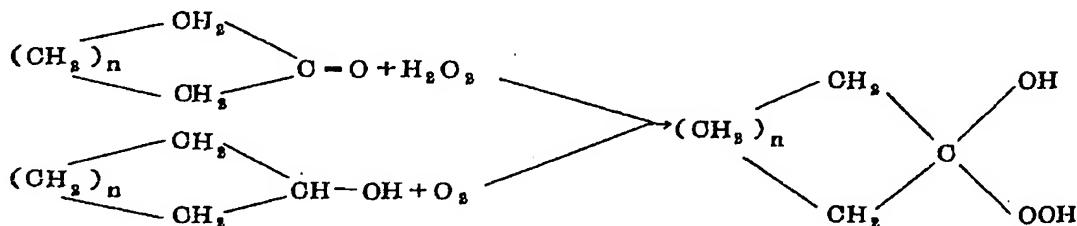
クリーチャーによると、一般的に容認される反応の機構は、1957年にウイリーによつて出版さ

れた「オーガニック・リアクションズ」第9巻 75頁に記載されている。反応における必須の中間生成物は次の式に示される1-ヒドロキシペルオキシドである。

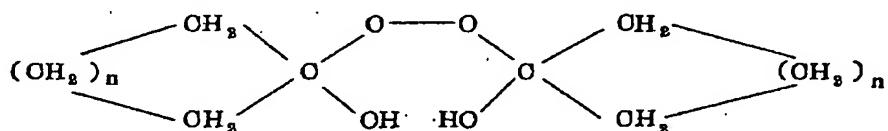


上式で ROOH は過酸である。

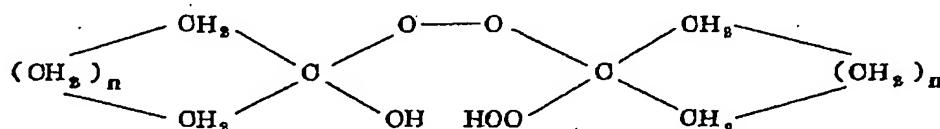
このペルオキシドの親である 1-ヒドロキシペルオキシドは、次の式によりケトンと過酸化水素 * によつて作りうる。



実際にはこの工程の生成物は 1-ヒドロキシペルオキシドと、次のようなその誘導体である。



および



シクロヘキサンオールの酸化により誘導される混合物はプラウン他によつて J. A. C. S. 第 77 卷 1756~9 頁に記載された。

こうして作られた過酸化物混合物は熱の影響下に、および酸触媒の存在(任意)下に、ペイヤー・ピリガー反応の誘導ペルオキシド中間生成物と同様にして転位し、のーオキシ酸およびその誘導体を生成することが出来る。

今までの所、収率は過酸化物に対して 20 から 40 % の範囲でしかなかつたが、少なくとも、この方法では厄介な副産物は作られなかつた。

すなわちこの場合には、還元された過酸化物の残渣はそれ自身ケトンであり、過酸化水素との反応またはアルコールへの還元により、そして分子酸素との反応によつて過酸化物に転化することにより、工程中で、循環しうるものである。触媒としてはヘテロ多塩基酸やその塩が適當であるとさ

れ、転位のための溶媒としては過酸化物のケトン前駆物質の水溶剤が用いられて来た。

われわれの発明によると、ペイヤー・ピリガー反応によつて、過酸化物に対してしばしば 70 モル % 以上の優秀な収率でのーオキシ酸およびその誘導体を作ることが出来、しかも厄介な副産物を生成することがない。

本発明によればのーオキシ酸とそのエステル化誘導体の製造方法は、過酸化物の実質的に無水の溶液と遊離ヘテロ多塩基酸触媒を過剰の脂環式ケトン中で少なくとも 80 °C に加熱することにより成る。

この方法は一般に、脂環式ケトンの酸化および特にシクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサンオールおよびシクロヘプタノンを酸化しておのの 4-ヒドロキシ酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸、7-ヒドロキシエナ

ント酸、および(あるいは)反応混合物中に存在するアルコールから得られる各酸のエステル化誘導体、ラクトンおよびポリエステルを作る反応に適用しうる。

ヘテロ多塩基酸は、酸無水物 WO_8 , MoO_8 および V_2O_5 の二者と酸の結合によつて形成された錯陰イオンを有する(酸の陰イオンの中心原子を提供する)。ポリアシド中で中心原子として作用する能力は、酸形成元素によるだけでなく、遷移元素金属にも与えられている。例えば、この能力を有する元素には、 Os , Be , Zn , B , Ac , O , Si , Ge , Sh , Ti , Zr , Ge , Th , N , P , As , Sb , V , Nb , Ta , Cr , Mo , W , V , S , Se , Te , Mn , I , Fe , Co , Ni , Rh , Os , Ir , Pt が含まれ、したがつて周期律表の第1族から第8族の元素が示される。

錯化無水物に対する中心原子の比率が変化する種々のヘテロ多塩基酸が形成されうるが、タンクステンを含有する数種の陰イオン式を次の第I表に示す。

第 I 表

原子の数 $X:W$	主中心原子 (X^{n+})	典型的な式
1:12	$P^{6+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}$	$[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{-8+n}$
1:11	$P^{6+}, As^{5+}, Ge^{4+}, Fe^{8+}$	$[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{-18+n}$
1:6	Te^{6+}, I^{9+}	$[X^{n+}W_6O_{36}]^{-12+n}$
2:12	$Co^{8+}, Ac^{8+}, Cr^{8+}, Fe^{8+}, Rh^{8+}$	$[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{-18+n}$

錯化陰イオンの特性原子に対する中心原子の数比が1:12である酸は容易に結晶し、また容易に純粋な状態で得られるので、われわれはこのような酸が望ましいと考える。この比率が異なる酸は純粋な状態で製造することが困難であり、多くの場合に錯ヘテロ多塩基酸を不活性化する单一の酸または無水物によつてしばしば汚染されている。

我々は12-タンクストヘテロ酸特に12-タンクスト磷酸を用いて一貫して良好な結果を得た。

過酸化物は(I)過酸化水素、望ましくは濃厚水溶液(50%W/Wより大)と、(II)「ケトン過酸化

物」すなわち1-ヒドロキシシクロアルキルヒドロペルオキシドおよびビースーおよびトリスー(1-ヒドロキシシクロアルキル)ペルオキシド、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロペルオキシドおよびその重合体(この平衡混合物は「過酸化シクロヘキサン」として知られている)の二種類より選ばれる。

これらのケトン過酸化物のケトンと反応後の残渣は公知の方法で過酸化物に変えられるから、副産物の蓄積を防ぐことが出来る。

望ましい過酸化物は酸化されるべきケトンの過酸化物であり、この場合には残渣は同じケトンであり、工程中においてケトンとして循環せしめることによつてつくられる。例えば、過酸化シクロヘキサンはシクロヘキサンと過酸化水素の反応生成物としうるし、またシクロヘキサンを酸化して6-ヒドロキシカブロン酸およびそのエステル化誘導体とする酸化反応において、シクロヘキサンの分子酸素による液状酸化を用い(この場合の過酸化物の残渣はシクロヘキサンである)。

我々は、水が反応に影響を与えること、そしてこれは過酸化物を α -オキシ酸に転化する場合のみであるが、反応を厳密に無水状態で行うのが最良であることを発見した。その場合には反応中に生成した水をも除去しなければならない。しかしながら、反応中に反応混合物を脱水すると副反応においてケトンの自己縮合を促し水が生成されることがしばしば観察された。この副反応を抑えるには、単に乾燥状態を避けて反応混合物の平衡比率まで反応水を蓄積させればよい。平衡比率は分解する過酸化物1モルにつき水1モルに等しいが、この比率なら、 α -オキシ酸の収率に著しい影響を与えることはない。この工程を実施する場合に、反応混合物を連続的に連結した反応器(混合物はその最後から消費された形で出て来る)を通すことによつて、水の比率を平衡比よりも著しく増加させることなく連続的に進行させることが出来る。次いで、消費混合物を処理して生成物、過剰のケトンおよび(そのケトンと異なる場合には)過酸化物の残渣を回収しうる。水はこの段階で除去される。あるいは管を通してブランクの流れに動かして反応を行い。管から流出する消費混合物を前と同様に処理することも出来る。

また、完全な反応混合物が形成される前に行われる反応物質の弱い結合に注意することによつて、ケトン重合体の発生を減じることも出来る。例え

ば、遊離酸触媒の非希釈ケトン溶液を加熱するとケトンの自己縮合が促されることが発見された。これを克服するためには、反応物質の一部に遊離酸の実質的に安定した溶液を形成し、脂環式ケトンまたはその相当物質 (balance) を少なくとも 80°C、望ましくは 100°C に保ち、これに上記溶液を加え、必要ならば過酸化物またはその相当物質を加えるのが望ましいと考えられる。

安定溶液を作る場合に、過酸化物が酸の溶剤であるならば、溶液の温度は酸が過酸化物分解の触媒として作用する温度より低くならなければならぬ。溶液の温度は 30°C を超えないことが望ましいと考えられる。温度に関する同じ制限が認められるならば、過酸化物/酸溶液をケトンの一部で希釈し、この実質的に安定な第三次溶液を少なくとも 80°C に加熱したケトンの相当物質に加えることが出来る。あるいはまた、酸を脂環式ケトンの一部に溶解しうる。この場合には溶液は 70°C までの温度では実質的に安定であり、過酸化物を溶液と同時に加熱ケトンの相当物質に加えよう。

工程中に生成された水やアルコールのごとき他のヒドロキシル化合物の主反応への干渉（後者は前者の場合程強力でない）は、過剰のケトンによつて抑えうるが、過酸化物の各当量に対して少なくとも 10 モルのケトンを用いることが望ましい。この過剰のケトンは、望ましい過酸化物すなわちケトン過酸化物が用いられる場合には、特に望ましい。これらの過酸化物を作る望ましい方法は分子酸素による脂環式アルコールの液相酸化である。この反応の終点状態は、過酸化物の生成速度と分解速度において準安定平衡が得られた時に起る。例えば、シクロヘキサノールの酸化におけるこの平衡はアルコールが約 22% の過酸化シクロヘキサノンを含む時に得られる。過酸化物の分解生成物の蓄積を避けるために、環式アルコール中において過酸化物含量が多くとも 18%、望ましくはわずかに 15% に達したら、反応を止めることが望ましいと考えられる。従つて過酸化物はアルコール溶液の形で用いられ、アルコール自身が反応に干渉するが、ケトンをかなりに過剰に存在させることによつてアルコールを希釈し、その影響を小さくする。

反応混合物中にアルコールが用いられる場合には、常に、ある割合の α-オキシ酸がそのアルコールエステルの形で回収される。

前述した J. A. C. S. の記事においてプラウンが述べている方法によつて、分子酸素を用い

てのシクロヘキサノールの液相酸化により過酸化シクロヘキサノンを作つた。この記事中に示唆されるように、収率を良くするために時々反応混合物に炭酸カルシウムを加えた。このようにして作つたカルシウムイオン含有過酸化物は、本発明の方法のケトンの酸化においては、金属イオンを含まない過酸化水素よりも効果的ではない。反応時間を長びかせることと α-オキシ酸およびその誘導体の収率の低下は、過剰の水が存在する場合の反応や触媒の割合を減少させた場合の反応において起きたと同様であつた。水の干渉および金属イオンの干渉は同様に触媒の不活性化（後者の場合には塩の形成によつて）であると考えられる。触媒を遊離酸触媒と明記するのはこの理由のためである。

反応は反応混合物中に存在する三種類の化合物すなわち過酸化物、ケトンおよび酸触媒のすべてを含む。ケトン過酸化物は他の条件の下では α-オキシ酸への单一転化が可能であるが、過酸化物がケトン過酸化物であつてもあつてはまる。上の叙述を裏付けるためにわれわれは次の事実を挙げる。

I 収率が増加し反応がより迅速であれば、ケトンの過酸化物に対する比が増加する。

II ケトン過酸化物を異種のケトンの酸化に用いると、消費反応混合物中で後者の酸化生成物が主となる。例えば、過酸化シクロヘキサノンとシクロヘキサノンを含む反応では、主として 5-ヒドロキシ吉草酸が作られる。

III 反応速度はケトンによつて異なる。例えば、シクロヘキサノンはシクロヘキサノンよりも迅速に酸化される。この種の相違は過酸を用いる古典的なペイヤー・ピリガー酸化反応（この場合には過酸がケトンと反応することが知られている）に記されている。

これらの観察を考慮に入れると、反応の機構は、ヘテロ多塩基酸と過酸化物が過酸化物中間体を作り、これがケトンを酸化すると考えるのが最も妥当である。

以下の実施例中に例示されるように、反応は少なくとも 80°C、望ましくは 100°C から 130°C の温度で行われることが望ましい。以下の実施例中で部や% は特に断らない限り重量による。

実施例 1

12-タンゲスト磷酸 (0.15 g) の乾燥シクロヘキサノン (50 g, 0.15 モル) 溶液を 100°C に加熱し、シクロヘキサノン (50 g) に溶解した過酸化シクロヘキサノン (50 g, 過酸化物

65.5ミリモル含有)を滴下して加えた。この間溶液を100℃に保つて攪拌をしながら行つた。沃素還元滴定によつて測定して95%より多量の過酸化物が分解するまで加熱を続けた。80分経つと溶液は深赤色を呈した。

シクロヘキサノールとシクロヘキサンについて、ガスクロマトグラフによつて生成物を分析した。反応中にシクロヘキサンは全く生成していないことが判明した。まず6-アセトキシカブロン酸メチルおよびアジピン酸ジメチルにそれゆ

ゆそれ転化してから別々のガスクロマトグラフー分析によつて6-ヒドロキシカブロン酸とアジピン酸を測定した。この分析によると6-ヒドロキシカブロン酸53.0ミリモル(過酸化シクロヘキサンに対して81%転化)およびアジピン酸6ミリモルが存在することが示された。

同様の条件で、シクロヘキサン溶剤に種々の量の水を加えて反応を繰返した。そのうち一回はシクロヘキサンの代りに水を用いた。これらの実験の結果を次の第Ⅱ表に示す。

第Ⅱ表

シクロムキ サノン (g)	水 (g)	95%過酸 化水素分解 のための 時 間	6ヒドロキシカブロン酸 誘導体		アジピン酸 (ミリモル)	形成シクロ ヘキサン (ミリモル)	溶液の色
			(ミリモル)	(転化%)			
50	なし	1.3	53	81	6	なし	深赤
50	1.0	3.0	38	58	4	5	青白い赤
50	5.0	5.0	24	37	6	26	青白い黄
50	10.0	6.5	26	40	7	44	" "
50	25.0	7.5	15	23	7	53	" "
なし	50.0	5.0	なし	—	なし	89	無色

実施例 2

過酸化シクロヘキサンに対するシクロヘキサンの比率を変えて実施例1の手順を繰返した。

各場合共に12-タンクスト磷酸の重量は0.15g

☆であつた。これらの実験のいずれにおいてもシクロヘキサンは形成されなかつた。その他のおののの結果は下の第Ⅲ表に記録される。

第Ⅲ表

シクロヘキサン (g)	シクロヘキソ ールヒドロペル オキシド (ミリモル)	95%過酸化物 分解の時間 (分)	6ヒドロキシカブロン酸 誘導体	
			(ミリモル)	(転化%)
25	46.5	60	18	39
50	47.5	75	36	76
100	46.5	80	42	90
150	49.0	60	47	96

ケトン中に溶解した過酸化物の単純な分解によつてオキシ酸が形成されたのではなく、ケトン(シクロヘキサン)が過酸化物によつて、酸化されてのーオキシ酸を形成したのであることを示

すために、次の実験を行つた。

12-タンクスト磷酸(0.15g)をシクロペンタノン(50g、0.595モル)中に溶解し、この溶液を100℃に加熱した。過酸化シクロヘ

キサノン溶液(50.0g、過酸化物49.0ミリモル含有)を加え、過酸化物95%が分解するまで加熱を続けた。この間70分を要した。生成物はヒドロキシ吉草酸誘導体27ミリモル(過酸化シクロヘキサノンに対して55%の転化)と6-ヒドロキシカブロン酸10ミリモル(20%の転化)を含んでいた。アジピン酸は得られなかつた。

主生成物はケトンすなわちシクロペンタノンの酸化によつてのみ得られることが理解されよう。

実施例 3

図に略式化して示される反応器中で実施例1の工程を実施した。図によつて、容器1は分留塔2を備え、循環線3にはポンプ4と熱交換器5が設けられている。液体の注入のために循環線3には側管6と7がある。分留塔2の上部は線9を経油して凝縮器8と連絡している。凝縮器8から収縮物の線10が分離器11に連絡し、ここから二つの線が出ている。上の循環線12は塔2の上部と連絡し、廃物線は13は分離器の下部から出て廃液シールを形成する形になつてある。凝縮器から出る抽出器線14は圧力制御バルブ15と装置中の圧力を減するためのポンプ16を含む。圧力制御バルブ15は反応器1内の温度探針17によつて制御されるようになつてある。貯蔵器18は排出線19を経由して反応器1と連結している。

実験のために、100℃に加熱した12-タンクスト磷酸0.3%シクロヘキサノン溶液を反応器1に充填した。過酸化物のシクロヘキサノン溶液(溶液100.0gについて過酸化物131ミリモル)の添加は側管6を経由してポンプ14と16の始動と同時に開始し、過酸化物溶液を加熱触媒溶液と充分に攪拌し、装置の圧力を約200mmHgに下げた。探針17に対応するバルブ15によつて圧力を正確に制御した。

短時間で発熱反応の熱により100℃の温度を維持出来るようになつたので、外部からの加熱を止めた。同時にさらに多くの触媒溶液(12-タンクスト磷酸のシクロヘキサノン溶液)の供給を側管7を経由して開始した。熱交換器5によつて約100℃の反応温度を維持し、装置中の圧力は探針17に対応するポンプ16によつて制御した。この時までに、過酸化物とシクロヘキサノンの間の反応において形成された水は、約60℃、200mmHgで沸騰するシクロヘキサノンとの共沸混合物を形成するに充分な量となつた。

この共沸混合物は分留塔2から凝縮器8に至り、ここから液体として分離器11に行き、ここで廃

物線13を経て絶えず除去される下部水性層と、シクロヘキサノンに富む循環線12を経て塔に帰る上部層とに分れる。

一定の継続した条件で、この装置を3時間操作した。この間に反応器1から消費混合物が排出線19を経由して貯蔵器18に排出されたが同じ割合で新しい反応物質を反応器に補給した。貯蔵器中の消費溶液を分析すると、6-ヒドロキシカブロン酸に対する過酸化物転化は92%であり、この溶液はまた、シクロヘキサノン二量体1.1%も含むことが示された。

実施例 4

過酸化シクロヘキサノンのシクロヘキサノール溶液(50.0g、過酸化物49.1ミリモル含有)を、12-タンクスト磷酸(0.15g)のシクロヘキサノン(50.0g)溶液(100℃)に攪拌しながら加えた。1時間後に97%の過酸化物が分離した。得られた溶液を液体クロマトグラフィーによつて分析すると、6-ヒドロキシカブロン酸4.28ミリモルとアジピン酸誘導体4.1ミリモルが含まれることが判明した。したがつて、過酸化物に対する6-ヒドロキシカブロン酸の転化は87%であつた。アジピン酸に対するヒドロキシカブロン酸のモル比は10:4:1であつた。

12-タンクスト磷酸の代りに12-タンクスト磷酸アンモニウムを用いてこの実験を繰返すと、過酸化物の転化34%に等しい6-ヒドロキシカブロン酸の収率が得られた。酸触媒を用いない分解では、過酸化物の転化38%に等しい6-ヒドロキシカブロン酸の収率が得られた。

実施例 5

12-タンクスト磷酸(0.15g)を周囲の温度でシクロヘキサノン100.0g(分析により0.099モル)と過酸化シクロヘキサノン50.0g(分析によると過酸化物0.0535モルとシクロヘキサノン0.023モルを含む)に溶した。この溶液を100℃に保つたシクロヘキサノン40.0g(分析により0.394モル)に加えた。60分間加熱を続けると95%より多量の過酸化物が分解した。反応混合物を分析すると次の結果が得られた。

	%	モル
シクロヘキサノール	37.4	0.373
シクロヘキサノン	52.8	0.539
シクロヘキサノン二量体	0.07	0.0004

ヒドロキシカブロン酸誘導体	0.6	0.0424
アジピン酸	0.30	0.0021
アジブルデヒド酸	0.14	0.0011

6-ヒドロキシカブロン酸に対する過酸化物の転化は7.9%であつた。シクロヘキサン二量体はごくわずかしか形成されなかつたが、20.5%の過酸化シクロヘキサン転化に対応してシクロヘキサン単量体含量が著しく増加した。

実施例 6

攪拌器、酸素吸入口、水冷凝縮器および電熱マントルを備えたひだ付フラスコ中で、市販の過酸化シクロヘキサン(7.74g)をシクロヘキサン(7.74g)に溶かした。フラスコの溶液の水面下に酸素流をゆつくりと入れ、この間溶液を120℃にして激しく攪拌した。3時間この温度を維持し、さらに3時間100℃に保つた。酸化は4時間かかつて95℃の温度で完了した。分析によるとこの過酸化物溶液100g当たりに過酸化物0.127モルを含むことが示された。

実質的に金属イオンを含まない溶液(50g、過酸化物0.0635モル)を周囲の温度で12-タンクスト磷酸(0.15g)を溶解して含むシクロヘキサン(10g)と混合した。この混合溶液を100℃に加熱したシクロヘキサン(40g)に攪拌しつつ30分かけて滴下して加えた。9.5%より多量の過酸化物が分解するまでこの温度を維持した。反応混合物の中間分析によると混合溶液の添加後40分では過酸化物の9.3重量%が分解し、60分後には9.7%が完了した。この段階において気体/液体クロマトグラフィーによると、7.8%の過酸化物の転化に対応して混合物※

※は6.55%(0.0496モルの)6-ヒドロキシカブロン酸を含むことが示された。

シクロヘキサンの酸化中に炭酸カルシウムが存在すると、得られる過酸化物の溶液は、100p.p.m.までの可溶性カルシウム(アジピン酸カルシウムとして存在するものと思われる)を含む。シクロヘキサンを含む反応中の多価金属イオンの影響を厳密に示すために、上のようにして作つた金属を含有しない過酸化物溶液にアジピン酸カルシウムを溶かし、液のカルシウム分を87p.p.m.にした。その後の段階(12タ

ンクスト磷酸を含むシクロヘキサンの溶解と熱シクロヘキサンへの添加)は前述の実施例中に示したと同様であつた。反応混合物の中間分析によると、次の過酸化物分解の割合が示された。時間は最終反応混合物の形成後の時間間隔を示す。

100℃で40分 3.25%の過酸化物が分解

100℃で60分 6.4%の過酸化物が分解

100℃で160分 9.2%の過酸化物が分解

100℃で240分 9.7%の過酸化物が分解

生成物は過酸化物の転化4.7%に対応する6-ヒドロキシカブロン酸誘導体3.95%(0.0299モル)を含むことが示された。

これらの資料から多価金属イオンが存在しない場合には、ヘテロポリアシッドを触媒とする過酸化物によるシクロヘキサンの酸化は、より迅速であり、6-オキシ酸およびそのエステル化誘導体の生産性が大であると考えられる。

実施例 7

次の表のA欄に実施例1に示した方法で行つた実験の詳細を示し、他の欄には水の影響を示す資料、ただし、F欄には触媒を用いない反応の資料を示す。

表

実験番号	A	B	C	D	E	F
12-タンクスト磷酸(%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-
9.5%過酸化物分解のための時間	1.2	3.0	5.0	6.5	7.5	8
水(モル1過酸化物1モル)	なし	0.85	4.2	8.5	21.2	-
シクロヘキサン (モル1過酸化物1モル)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	10.5
生成物(モル1過酸化物1モル)						
6-ヒドロキシカブロン酸	0.81	0.57	0.36	0.39	0.23	0.38
アジピン酸	0.09	0.06	0.09	0.11	0.11	0.12
アジブルデヒド酸	0.04	0.03	0.04	0.05	0.13	0.09

水の含量が増加すると

- I 過酸化物分解速度が減少し
- II 6-ヒドロキシカブロン酸および誘導体の生成が減少し
- III アジピン酸とアジフルデヒド酸の生成が増加する傾向がある。

ことが見られよう。

触媒を除いた場合にも同じ変化が生ずる。

実施例 8

次の比率の反応物質から周囲の温度で反応溶液を作つた。

シクロヘキサン 100 g (1.02モル)
過酸化シクロヘキサンの 50 g (過酸化物
シクロヘキサノール溶液 0.0575モル)
12-タングスト磷酸 0.225 g

この溶液を、蒸気浴で124℃に加熱したガラスらせん反応器の基部に、マイクロポンプで供給した。反応器の容積は1.2 mlであつた。

反応器中での滞留時間を10にするようにポンプ速度を制御した。らせん反応器の上部を出た消費反応混合物は水冷管を通つて冷却され、留に至る。操作状態が一定になつてから、反応器を出た液体を分析すると次の物質を含んでいた。6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体

4.1% (過酸化物の転化81%)
アジピン酸 0.2%
アジフルデヒド酸 0.1%
シクロヘキサン 66% **※**

実施例 9

12-タングスト磷酸 (0.15 g) をシクロヘキサン (50 g) に溶解して溶液を100℃に加熱した。過酸化水素溶液 (84.8%、2.70 g、過酸化物0.0675モル) を10分間かけて滴下した。反応は強い発熱反応で、100℃の温度を維持するため冷却が必要であつた。過酸化物の添加完了後15分の分析によると、過酸化物の99%が分解していた。また反応混合物は次の物質を含むことが判明した。

6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体

12.5% (過酸化物の転化74%)	微量
アジピン酸	微量
アジフルデヒド酸	0.1%
シクロヘキサン	75.5%

実施例 10

種々のヘテロ多塩基酸の効率を調べるために標準的な手順を用いた。シクロヘキサン (10 g) と過酸化シクロヘキサンのシクロヘキサノール溶液 (50 g、過酸化物7.5%を含む) にヘテロ多塩基酸 (0.15 g) を溶かした。この溶液を100℃に加熱したシクロヘキサン (40 g) に20分かけて添加した。過酸化物の95%が分解するまでこの温度を維持した。次の第V表は個々のヘテロ多塩基酸と対応する消費反応混合物の分析および必要程度の過酸化物分解を行うに必要な時間を示す。

第 V 表

ヘテロ多塩基酸	95%分解のための時間 (分)	過酸化物転化のモル%		シクロヘキサン二量体 (%)
		6-ヒドロキシカブロン酸と誘導体	アジピン酸とアジフルデヒド酸	
12-タングスト磷酸	25	94	3	0.40
9-タングスト磷酸 (二量体)	25	70	4	0.42
21-タングスト2磷酸	45	57	5	0.15
12-タングスト磷酸	30	75	—	—
12-タングスト亜鉛酸	30	53	7	0.40
12-タングストアルミン酸	20	80	7	0.43
11-タングスト磷酸 (二量体)	25	74	1	0.40
12-タングストケイ酸	20	75	3.5	0.34
12-タングスト硫酸	20	80	2	0.36
タンダストバナジン酸	20	74	4	0.16

12-タンクスト鉄酸	2.0	6.6	4.5	0.32
12-タンクスト第一コバルト酸	2.5	5.6	5	0.42
12-タンクスト亜砒酸	2.5	5.4	—	0.50
タンクストバナンドfosfオリツクアシツド	2.0	5.3	3	0.24
タンクストバナンドボリツクアシツド	2.0	4.4	3	0.31
タンクストバナドアーセニツクアシツド	2.0	4.4	3.5	0.28
12-モリブド磷酸	2.0	4.4.5	1	0.15

特許請求の範囲

1 α-オキシ酸およびそのエステル化誘導体の製造方法において、過剰の脂環式ケトン中に過酸化物とヘテロ多塩基酸を加えた溶液を少くとも80℃に加熱することより成り、過酸化物が過酸

化水素またはケトン過酸化物であり、多塩基酸はましくは12-タンクスト磷酸が遊離酸の状態にあり、脂環式ケトンが実質的に無水であることを特徴とするα-オキシ酸およびそのエステル化誘導体の製造方法。

第1図

